

AL

Patent # 4784/PCT
INV.: Yoshiki HASHIZUME
etal.
Filed: 09/30/04

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-311176

(43)Date of publication of application : 15.12.1989

(51)Int.Cl.

C09C 1/64
// C09C 1/36

(21)Application number : 01-095459

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 17.04.1989

(72)Inventor : OSTERTAG WERNER
MRONGA NORBERT

(30)Priority

Priority number : 88 3813335 Priority date : 21.04.1988 Priority country : DE

(54) ALUMINUM PIGMENT COATED WITH METALLIC OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an aluminum pigment for automobile that is formed by coating a small thin base plate of aluminum with titan dioxide, and in which absorption by the coat does not reduce hue luminance of interference color.

CONSTITUTION: The aluminum pigment is produced by supplying steam at more than 100° C and TiCl₂ vapor of less than 5vol% (for others in gas or vapor) to a fluidized bed which is made of small thin plate-type aluminum held by inert carrier gas, and providing ammonia treatment at preferably 400-900° C. The pigments are used to color lacquer, synthetic resin, printing ink, ceramic products, glass, or cosmetics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL
EV 511 024 032 US
SEPTEMBER 30 2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平1-311176

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月15日

C 09 C 1/64
// C 09 C 1/36

P-B-L
P-A-T

7038-4 J
7038-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑮ 発明の名称 金属酸化物被覆アルミニウムビグメント

⑯ 特 願 平1-95459

⑰ 出 願 平1(1989)4月17日

優先権主張 ⑱ 1988年4月21日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 3813335.0

㉑ 発 明 者 ヴエルナー、オステルターク ドイツ連邦共和国、6718、グリューンシュタット、オーベラー、ベルゲルヴェーク、2

㉒ 発 明 者 ノルベルト、ムロンガ ドイツ連邦共和国、6915、ドセンハイム、リングシュトラッセ、2

㉓ 出 願 人 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、6700、ルードウィヒスハーフェン、カール・ボツシュー・ストラッセ、38

㉔ 代 理 人 弁理士 田代 蒸治

明 細 書

1. 発明の名称

金属酸化物被覆アルミニウムビグメント

2. 特許請求の範囲

(1) 小薄板状アルミニウムから成る基板体と二酸化チタンから成る被覆とから構成される金属性光沢反射ビグメント。

(2) 請求項(1)による反射ビグメントであって、被覆が4より少ないのチタン酸化数を有する追加的チタン酸化物及び/或はチタンニトリド及び/或はチタンオキシニトリドを含有することを特徴とする反射ビグメント。

(3) 請求項(1)或は(2)による反射ビグメントであって、これが他の金属酸化物から成る追加的被覆を有することを特徴とする反射ビグメント。

(4) 請求項(1)による反射ビグメントを製造する方法であって、TiCl₃蒸気を、不活性担体ガスで担持される小薄板状アルミニウムから成る流動床に、100℃以上の温度で水蒸気と共に給送し、この際TiCl₃蒸気の容量が流動床に給送されるガス

及び蒸気中の他のものの容量に対して5容量%を上回らないようにすることを特徴とする方法。

(5) 請求項(2)による反射ビグメントの製造方法であって、TiCl₃蒸気を、不活性担体ガスで担持される小薄板状アルミニウムから成る流動床に、100℃以上の温度で水蒸気と共に給送し、この際TiCl₃蒸気の容量が流動床に給送されるガス及び蒸気中の他のものの容量に対して5容量%を上回らないようにし、次いで400乃至900℃の温度において還元ガス、ことにアンモニアによる処理に附することを特徴とする方法。

(6) 請求項(1)乃至(5)の何れか1項による反射ビグメントをラッカー、合成樹脂、印刷インキ、セラミック製品、ガラス及び化粧品の着色に使用する方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明はチタン酸化物で被覆されたアルミニウムビグメント、その製法及び用途に関するものである。このような金属性光沢をもたらし反射性ビ

グメントは、いわゆるエフェクトピグメントの類に属する。エフェクトピグメントは小薄片状のピグメントであって、これを適当に使用するとき、その光学的印象は角度に依存する。エフェクトピグメントは自動車用高級塗装、合成樹脂、塗料、化粧品、印刷、セラミックなどに使用される。

本発明ピグメントにおいて、金属的干渉反射性ピグメント、すなわち鏡様の反射性を示す基板体と干渉色をもたらし被覆とから成るピグメントが特に問題となる。

(従来技術)

現在公知の金属的干渉反射性ピグメントの種類は少ない。

これには古くから公知の銅及び真鍮ピグメントが含まれ、これはその表面の酸化を制御して一定の鮮やかなまじ色に調整するものである。このような銅及び真鍮ピグメント表面に形成される干渉性被覆は、素材的には常に各金属基板体の酸化物から成る。

ヨーロッパ特許出願公開33457号公報には、Al

メントは色相輝度が低い。例えば被覆厚さに応じて青い干渉色を有するFe₃O₄被覆Alピグメントは鈍い灰褐色を呈する。この場合青い干渉色と赤い吸収色の協同作用が色相輝度の低減をもたらす。

これまでに公知の金属性干渉反射ピグメントはすべて、酸化物被覆の多色性のために色相輝度を阻害する領域を有するので、それぞれの被覆の干渉色の色相輝度がその吸収色により阻害されることがなく、被覆厚さを変えることのできる金属性干渉反射ピグメントを開発することが、ピグメント当業者にとって極めて関心の高いことであるのは明白である。

そこで本発明の目的乃至課題は、非吸収性の、干渉性被覆を有する金属性基板体から成る金属性干渉反射ピグメントを開発することである。このピグメントは少なくとも、場合により起こり得る被覆による吸収が干渉色の色相輝度を阻害しないものでなければならない。

(発明の要約)

しかるにこの課題乃至目的は、小薄片状アルミ

ン基板体上にFe₃O₄被覆を施した金属性干渉反射ピグメントが記載されている。この場合には干渉性被覆は金属基板体の酸化物ではない。このピグメントは加熱Al粉末から成る流動床中で鉄ペンタカルボニルを制御燃焼することにより製造され、Fe₃O₄被覆の厚さにより、灰色、橙色、赤色乃至紫色の干渉色をもたらす。

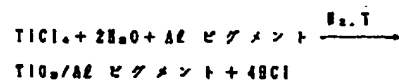
現在公知の金属性干渉反射ピグメントは、何れの場合にも酸化物被覆被覆が有色である。しかしながら、このことはこれらピグメントの色相が単に干渉のみならず、さらに吸収にも基因することを意味する。これは常に吸収色及び干渉色の協同作用に基因する。

このことは色相の明るさ或は輝度については有利であるが、また不利な点もある。このようなピグメントの場合に、酸化物被覆の厚さに依存する干渉色がその吸収色に近接するときに最高の色相輝度が阻害される。例えば赤色のFe₃O₄被覆Alピグメント(赤干渉+赤吸収色)は色相輝度が極めて高い。干渉色が吸収色から遠く離れているピグ

メントは色相輝度が低い。例えば被覆厚さに応じて青い干渉色を有するFe₃O₄被覆Alピグメントは鈍い灰褐色を呈する。この場合青い干渉色と赤い吸収色の協同作用が色相輝度の低減をもたらす。

(発明の構成)

本発明によるアルミニウムピグメントは、化学的蒸着(CVD)法により製造され得る。この場合、加熱Al粉末流動床中にFe₃O₄蒸気と共に僅少割合のTiCl₄蒸気を給送して反応させる。極めて簡単な平衡式は以下の通りである。



これにより干渉色を示す金属光沢ピグメントが都合よく製造される。

Al基板体としては、Alシートから押抜かれた小

基板或は公知のアトマイザー法或は粉砕法で製造される Al ビグメントが使用される。好ましい粉末粒度は小基板の平均径として10乃至120 μ の範囲である。 Al ビグメントの比自由表面積(BET)は0.5乃至5 m^2/g である。

小基板の表面は油膜その他の付着物が存在してはならない。市販品を使用することができる。

小基板状 Al ビグメントの TiO_2 被覆は、加熱可能な金属或はガラス製流動床反応装置に乾膜ビグメントを充填し、安全上の見地から最大限5容量%の酸素を添加した不活性流動ガスで流動床を形成することにより行われる。微細粉の排出用に流動床反応装置頂部にフィルターを設けるのが好ましい。

整体加熱或は輻射熱により流動体を100乃至400 $^{\circ}\text{C}$ に加熱する。反応温度としては180乃至250 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲がことに有利であることが実証されている。静電気帯電を防止するため、加熱処理の間水蒸気を流動床に給送する。これは流動ガス或はその一部分に加熱した水を供給して H_2O 蒸気を生起

させることにより都合よく行われ得る。水蒸気はまた流動床反応装置側方に設けられたノズルから流動床に給送されることもできる。流動床の好ましい最終温度が達成されたとき、流動床側方のノズルから TiCl_4 蒸気がさらに流動床に給送される。この場合、不活性担体ガス、例えば N_2 に所望量の TiCl_4 を担持帯同させることが好ましい。

Al 粒子表面に高品質の、すなわち均質なフィルム状の TiO_2 被覆を形成するために、 TiCl_4 は低濃度で流動床に給送することが重要である。これはそこに過剰量に存在する水蒸気と反応する。

実験の結果、流動床に導入されたその他のガス乃至蒸気の合計量に対し、 TiCl_4 蒸気は5容量%を超えてはならないことが判明した。

この場合、 H_2O 蒸気は常に TiCl_4 1モルに対して2モル以上存在し、残りの気体合計量に含まれる。

反応の継続と共に Al 小基板には次第に厚さが増大する TiO_2 被覆が形成される。 TiO_2 被覆 Al ビグメントはまず帯青色を、次いで黄色、金色、赤色、

紫色、緑、青黄色を呈する。気相における四形成(化学的凝着)はパッチ法で行うのが好ましい。所望の干渉色を呈するに至った場合には TiCl_4 の給送を中止し、流動床を冷却し、処理を終結する。反応の間に形成される HCl は蒸気状態で反応器から脱気され、問題なく排出され得る。

上記の方法により製造された干渉反射ビグメントの特徴は、極めて均質で著しく均質な TiO_2 被覆が Al 基板体上に形成されていることである。被覆表面は平滑である。被覆自体は緻密な多結晶質 TiO_2 から構成されている。結晶学的方位配列は認められない。このビグメントは極めて高度の金属的光沢を示す。その色相は層の厚さに依存する。

上述した干渉ビグメントの色効果は種々の追加的手段により強化せしめられる。干渉色の色効果は、周知のように光のホワイトベースを低下させ或は減少させて強化せしめることができる。この強化は TiO_2 層の部分的減少により行われるが、これは在来の TiO_2 のほかに、4より少ないチタン酸化数を有するチタン化合物、例えば暗色 TiO_2

は場合により TiII を形成する TiO_2 被覆 Al ビグメントにおける TiO_2 層の部分的減少は H_2 、 CO 、炭化水素或はことにアンモニウムを使用し、400乃至800 $^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことができる。

温度400乃至660 $^{\circ}\text{C}$ でアンモニアによる還元がとくに有効である。還元ガスの流動速度は0.5 cm/sec を下廻らないようにする。なお還元ガスは乾燥していなければならない。還元は、処理されるべきビグメントを、例えば邪魔板を設けた回転筒体乃至回転ドラム或は流動床反応装置中において、還元ガスと接触させることにより行うのが好ましい。処理時間は30乃至360分である。還元時間が長い程、被処理ビグメントは次第に暗色化し、次第に多くの部分が TiO 或は TiII 或はチタンオキシニトリドに還元される。

処理された干渉反射ビグメントのこの暗色化調節によりその干渉色は現に強化せしめられる。例えば淡青色の干渉色を有する TiO_2 被覆 Al ビグメントは8000 $^{\circ}\text{C}$ において1時間18.で処理することにより強い或は強い青色となる。

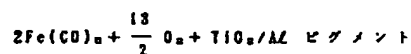
チタン酸化物で被覆されたアルミニウムビグメントは、さらに他の無機被覆を形成することにより若干のスペクトル帯域において輝度が強化される。そこで、例えば赤色ビグメントを屈厚さに関して適当な赤色酸化鉄(Fe_2O_3)で被覆するとその色の強さは強化され得る。また緑色ビグメントを適当な酸化クロム或は Cr_2O_3 で被覆することにより濃緑色となし得ることも見出された。このような材質的に追加的な無機被覆は、その外方帯域における光学的活性のために限定的にのみ使用可能の TiO_2 被覆が安定化され得る利点を有する。

TiO_2/Al ビグメントの SiO_2 、 Al_2O_3 或は ZrO_2 のような他の無色酸化物による追加的被覆も有利である。

追加的被覆は公知法により水性媒体中において相当する塩の溶液を加水分解し、次いでビグメントを洗淨し、乾燥することにより形成される。この被覆は気相においてさらに都合よく行われる。これは例えば流動床において TiO_2 被覆上に直接的に連続して行われ得るからである。 TiO_2 被覆と全

く同時に易蒸発性の硫酸及びアルミニウムの塩化物で SiO_2 及び Al_2O_3 の被覆或は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 交互被覆が行われる。

また追加的酸化鉄被覆は、化学的蒸着法により行うのが有利である。この場合同様に流動床反応装置において冷却することなく TiCl_4 蒸気の代わりに鉄ペンタカルボニル蒸気が噴射給送される。この場合鉄ペンタカルボニルの蒸気量は流動床に給送される他の気体の全量に対して5容積%を下回らないように計量される。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸気は流動床において以下の式に示されるように150℃以上、ことに180乃至250℃の温度において流動ガスに併供給された酸素と反応せしめられる。



反応時間の経過に従って追加的 Fe_2O_3 被覆の厚さが制御される。 TiO_2 及び Fe_2O_3 の交互被覆も形成可能である。

上述金属酸化物による追加的被覆において、干渉色の変化が望まれない場合には、原則的に、形成された被覆の全体の厚さが変化せしめられるべきではない。

交互被覆されたビグメントの被覆層において TiO_2 及び Fe_2O_3 はX線写真で別個の相として確認される。ルーフトップテストにおいて Fe_2O_3 で被覆された酸化チタン/アルミニウムビグメントは秀れた耐候望平度を示し、従って屋外における使用可能性、例えば自動車塗料製造のための使用可能性が保証される。

本発明による反射性ビグメントはラッカーの着色のほか、合成樹脂、印刷インキ、セラミック製品、ガラス及び化粧品の着色にも使用され得る。

以下の実施例により本発明を例示的にさらに詳細に説明する。

以下の実施例1乃至4においては以下の装置が使用された。

すなわち、下方に円錐状流動ガス導入口を、上

方に直線バース流で洗淨され得るフィルターマンツルを設けた、赤外線加熱式のガラス製流動床反応装置であって、直径80mm、高さ1000mm、3分の1の高さに2個の側方ノズルが形成されたものである。

記述されるガス量はすべて20℃、1.013バールで測定されたものである。

実施例1

流動床反応装置に1.5g/gのBET表面積、 $60\mu\text{m}$ の平均粒径(粒子の90%が35乃至 $90\mu\text{m}$)を有する市販アルミニウムビグメント300gを充填する。800L/hの窒素及び100L/hの空気を下方円錐状導入口から吹込み、ビグメントを流動化する。この空気流は50℃に加熱された水を併用する。赤外線照射により流動床内は182乃至228℃の温度に加熱される。この温度に達した後、 TiCl_4 で充満され、50℃に加熱された飽和導管にチタンテトラクロリド蒸気を併用して導入される窒素流300L/hが側方ノズルを経て吹込まれる。このチタンテトラクロリドは空気流に併用される水蒸気と反応して

二酸化チタン及び塩化水素となる。選択される反応条件下において、形成された二酸化チタンは自動的にフィルム状となってアルミニウム小基板上に分離堆積する。12時間にわたり全部で400mLのTiCl₄が流動床中に取込まれるが、この間それぞれ50、100、150、170、190、210、230、250、270、290、310及び350mLのTiCl₄給送後、それぞれ少量のピグメント試料が採取される。28.0重量%のチタンを含有するTiO₂被覆アルミニウムピグメントの収量は450gである。

本発明により製造されたピグメントの色を判定するため、21重量%の固形分含有ポリエステル混合ラッカー3.0gにそれぞれのピグメント試料0.4gを懸入攪拌し、2分間レッド、デビル(Red Devil)で分散させる。スパイラルブレードでピグメント懸入ラッカーを白黒カルトン上に塗してフィルム(未乾燥厚さ80μm)を形成する。金属測定ヘッドGKIIIを具備するDATACOLORスペクトルフォトメータMCSIIIを使用し、20°の角度での視斜角でCIELAB色値の測定を行う。色値の記載(L^{*}、a^{*}及

b^{*})は標準光源D65において示される。このL^{*}は明るさ乃至輝度、a^{*}は赤色乃至緑色、b^{*}は青色乃至黄色に相当する。すべてのラッカーはアルミニウムピグメントによる同様の高い金属性の光沢を示す。これらはさらにアルミニウムピグメントに施された二酸化チタン被覆に対応して連続的な青、金、赤、紫及び緑のパステル調干渉色を示す。チタン含有量20重量%から干渉色は高い方の順序を占める。

実施例3

流動床反応装置に1.5m²/gのBET表面積、60μmの平均粒径(粒子の90%が35乃至90μm)を有する市販アルミニウムピグメント150gと、4.5m²/gのBET表面積、20μmの平均粒径(粒子の90%が8乃至35μm)を有する市販アルミニウムピグメントを充填する。150L/hの窒素及び180L/hの空気を円錐状導入口から吹込んでピグメントを流動化し均等に分散させる。空気流は50℃加熱された水を併用する。紫外線照射により流動床温度を195乃至200℃に加熱する。この温度で連続、あらかじ

め50℃に加熱された水を併用する200L/hの窒素流により反応装置を水蒸気で充填させ、流動ガス流にTiCl₄を給送してTiCl₄で充填され、50℃に加熱された飽和導管においてチタンテトラクロリド蒸気を併用させる。選択される反応条件下において、形成された二酸化チタンは自動的にフィルム状でアルミニウム小基板上に分離堆積する。12時間にわたり全部で270mLのTiCl₄が流動床に取込まれる。飽和ピグメントは緑色の金属性光沢を示す。このピグメント製品はCIELAB色値L^{*}=107.1、a^{*}=2.2、b^{*}=7.8を示す。

実施例2

流動床反応装置に1.5m²/gのBET表面積、60μmの平均粒径(粒子の90%が35乃至90μm)を有する市販アルミニウムピグメント200gを充填する。50℃に加熱された水の導入により水蒸気を多量に含有する400L/hの窒素を円錐形導入口から吹込んでピグメントを流動化する。紫外線照射により流動床温度を210乃至220℃に加熱する。この温度に到達後、TiCl₄で充填され、50℃に加熱された飽和導管にチタンテトラクロリド蒸気を併用して導入される窒素流400L/hが設置ノズルを経て吹

め50℃に加熱された水を併用する200L/hの窒素流により反応装置を水蒸気で充填させ、流動ガス流にTiCl₄を給送してTiCl₄で充填され、50℃に加熱された飽和導管においてチタンテトラクロリド蒸気を併用させる。選択される反応条件下において、形成された二酸化チタンは自動的にフィルム状でアルミニウム小基板上に分離堆積する。12時間にわたり全部で270mLのTiCl₄が流動床に取込まれる。飽和ピグメントは緑色の金属性光沢を示す。このピグメント製品はCIELAB色値L^{*}=107.1、a^{*}=2.2、b^{*}=7.8を示す。

TiO₂被覆に引続き、Fe(CO)₅で充填され、50℃に加熱された飽和導管に導入して鉄ペンタカルボニル蒸気を併用せしめられた窒素流200L/hを設置ノズルを経て吹込む。この鉄カルボニルは装置中の酸素と反応して鉄酸化物(Hゼーマタイト)及び二酸化炭素を形成する。選択された条件下において、形成されたFe₃O₄は自動的にフィルム状でTiO₂被覆アルミニウム小基板上に分離堆積する。0.5時間にわたり全部で10mLのFe(CO)₅が取込まれ

る。この処理ビグメント試料のラッカーフィルムは高輝度赤色の金属性光沢を有する。CIELAB色値 $L^* = 102.8$ 、 $a^* = 5.8$ 、 $b^* = 8.9$ 。

実施例 4

流動床反応装置に 1.5 g/g の BET 表面積、 $60 \mu\text{m}$ の平均粒径（粒子の 90% が 35 乃至 $80 \mu\text{m}$ ）の市販アルミニウムビグメントと、 4.5 g/g の BET 表面積、 $20 \mu\text{m}$ の平均粒径（粒子の 90% が 8 乃至 $35 \mu\text{m}$ ）市販アルミニウムビグメントの混合物を充填する。150 l/h の窒素と 180 l/h の空気を下方の円錐状導入口から装置中に吹込んでビグメントを流動化し均質に分散させる。赤外線照射により流動床温度を 185 乃至 200℃ に加熱する。この温度達成後、あらかじめ 50℃ に加熱した水を希同せしめた窒素流 200 l/h により装置中に水蒸気を給送し、 TiCl_4 で充満され、50℃ に加熱された飽和導管において流動ガス流にチタンテトラクロリド蒸気を希同させる。選択された反応条件下において、形成された二酸化チタンは自動的にフィルム状でアルミニウム小基板の上に分離堆積する。7 時間にわたり全

部で 130 ml の TiCl_4 が流動床に取込まれる。処理ビグメントは暗青色を呈する。実施例 1 と同様に形成されたビグメント試料のラッカーフィルムは輝青色の高い金属性光沢を示す。

実施例 5

実施例 4 により製造された青色の干渉ビグメント 25 g を、0.5 cm 幅の邪魔板を設けた 250 ml 容積の加熱可能石英回転容器体中に充填し、窒素雰囲気中で回転下において 600℃ に加熱する。次いで乾燥 H_2 ガスを 30 l/h の量割合で 30 分間にわたり TiO_2 被覆被膜ビグメント上に給送する。次いで窒素流を 3 時間給送して冷却する。

この処理ビグメントは淡い赤色を帯びた強い青色を呈する。その顕微鏡写真では、ビグメントは小基板形状を保持している。顕微鏡写真では TiO_2 乃至 TiO （識別不能）が認められる。分析の結果 1 重量% の F が含有されている。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.